

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỚI

-----***-----

ĐÀM XUÂN THẮNG

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHÂU MẠCH
DẦU HẠT CÂY ĐEN ACRYLAT HÓA**

CHUYÊN NGÀNH : HÓA HỮU CƠ

MÃ SỐ : 62 44 01 14

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2014

Công trình được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: **PGS.TS. Lê Xuân Hiền**

Người hướng dẫn khoa học 2: **PGS.TS. Nguyễn Thị Việt Triều**

Phản biện 1: **PGS.TS. Trần Thị Như Mai,**

Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phản biện 2: **PGS.TS. Lê Thị Anh Đào,**

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Phản biện 3: **PGS.TS. Bạch Trọng Phúc,**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Viện, họp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào thời điểm: 9 giờ, ngày 10 tháng 12 năm 2014.

Có thể tìm luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam.
- Thư viện Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Trang web của Viện Kỹ thuật nhiệt đới <http://itt.ac.vn>

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Vật liệu kim loại và phi kim loại luôn có tầm quan trọng hàng đầu trong sản xuất và đời sống. Sự phá hủy vật liệu kim loại và phi kim loại dưới tác động của các yếu tố môi trường gây nên những tổn thất to lớn cho nền kinh tế toàn cầu nói chung và nước ta nói riêng. Nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới, lại có bờ biển dài trên 3000 km nên tốc độ ăn mòn vật liệu kim loại và lão hóa các vật liệu phi kim loại ở nước ta lớn hơn từ 3 đến 5 lần so với các vùng khí hậu khác. Tổn thất do quá trình ăn mòn kim loại, lão hóa và suy giảm các vật liệu phi kim loại cùng với chi phí cho các biện pháp bảo vệ ở nước ta hiện nay ước tính khoảng 1 tỷ USD mỗi năm. Tùy thuộc vào bản chất của vật liệu và yếu tố gây ăn mòn và suy giảm, người ta sử dụng các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn và suy giảm vật liệu thích hợp như: phương pháp điện hóa, sử dụng các chất ức chế, sử dụng các lớp phủ bảo vệ, Hiện nay, phương pháp sử dụng các lớp phủ bảo vệ, đặc biệt là bảo vệ bằng lớp phủ hữu cơ như sơn nước, sơn bột, sơn đóng rắn bằng phương pháp quang hóa được sử dụng phổ biến và chiếm tỉ trọng lớn.

Mặt khác, do sự biến đổi khí hậu toàn cầu và ô nhiễm môi trường ngày càng trầm trọng nên nhu cầu tạo ra các vật liệu chất lượng cao và thân thiện môi trường ngày càng tăng. Một trong các loại vật liệu bảo vệ, trang trí chất lượng cao đã thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu và sản xuất là vật liệu trên cơ sở các hợp chất có nhóm acrylat vì các vật liệu này có các tính năng ưu việt như trong suốt, bền thời tiết, bền hóa chất, chịu mài mòn và tương tác sinh học tốt. Hiện nay, vật liệu bảo vệ, trang trí trên cơ sở dầu thực vật acrylat hóa đã và đang được quan tâm nghiên cứu vì nó kết hợp được tính ưu việt của các hợp chất acrylat và dầu thực vật đồng thời tận dụng được nguồn nguyên liệu thiên nhiên sẵn có, rẻ tiền và thân thiện môi trường. Nghiên cứu, phát triển và ứng dụng các vật liệu trên cơ sở dầu thực vật acrylat hóa không những giúp khắc phục một số nhược điểm của hợp chất acrylat có khối lượng phân tử thấp như gây viêm da, dị ứng da mà còn góp phần vào việc phát triển các phương pháp gia công tiên tiến. Dầu thực vật là nguồn nguyên liệu dồi dào, có khả năng tái tạo trong tự nhiên. Đặc biệt dầu thực vật có nhóm epoxy (tổng hợp hoặc tự nhiên) với hoạt tính hóa học cao của nhóm epoxy có thể sử dụng trực tiếp hoặc biến đổi bằng cách acrylat hóa tạo ra các sản phẩm đa dạng, có chất lượng cao hơn. Vật liệu trên cơ sở dầu thực vật dễ phân hủy hơn trong môi trường khi hết thời gian sử dụng

Việt Nam là nước có khí hậu khắc nghiệt nên nhu cầu về vật liệu bảo vệ, trang trí chất lượng cao rất lớn. Với nguồn nguyên liệu dầu thực vật dồi dào, đặc biệt là dầu hạt cây đen, một loại dầu có nhóm epoxy tự nhiên ở vùng Tây Bắc nước ta còn ít được quan tâm nghiên cứu, việc nghiên cứu lớp phủ bảo vệ, trang trí trên cơ sở dầu thực vật acrylat hóa nói chung, dầu hạt cây đen acrylat hóa nói riêng, là rất cần thiết.

Luận án "*Nghiên cứu tổng hợp và khâu mạch dầu hạt cây đen acrylat hóa*" đã được thực hiện để góp phần giải quyết các vấn đề nêu trên.

2. Mục tiêu của luận án

- Xác định điều kiện tối ưu để acrylat hóa dầu hạt cây đen và khâu mạch quang hóa các hệ khâu mạch quang trên cơ sở dầu hạt cây đen acrylat hóa tạo màng có chất lượng tốt.

- Đánh giá khả năng sử dụng dầu hạt cây đen acrylat hóa làm vật liệu bảo vệ, trang trí chất lượng cao.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

- Xác định được một số quy luật và mối quan hệ bản chất hóa học của các tác nhân, điều kiện phản ứng và động học, cấu trúc, tính chất của sản phẩm acrylat hóa dầu hạt cây đen và khâu mạch quang của các hệ trên cơ sở dầu hạt cây đen acrylat hóa.

- Đánh giá, lựa chọn các điều kiện phản ứng acrylat hóa dầu hạt đen và khâu mạch thích hợp để tạo lớp phủ bảo vệ, trang trí đáp ứng một số nhu cầu của thực tiễn.

- Khai thác, sử dụng có hiệu quả dầu thực vật.

4. Bố cục luận án

- Luận án gồm ba phần: Nội dung chính (139 trang); Tài liệu tham khảo (11 trang); Phụ lục (57 trang). Cụ thể:

- Nội dung chính của luận án gồm: Mở đầu (3 trang); Chương 1: Tổng quan (37 trang); Chương 2: Thực nghiệm (8 trang); Chương 3: Kết quả và thảo luận (87 trang); Kết luận (2 trang); Danh mục các công trình nghiên cứu của tác giả (1 trang).

- Tài liệu tham khảo: 111 tài liệu trong đó có 28 tài liệu tiếng Việt, 72 tài liệu tiếng Anh và 1 tiếng Nga

- Phụ lục của luận án gồm: phổ IR, phổ UV-VIS, phổ $^1\text{H-NMR}$, phổ $^{13}\text{C-NMR}$, phổ DEPT, phổ HSQC, phổ HMBC và phổ MS.

Chương 1. TỔNG QUAN

Tổng quan trình bày tổng quát về lịch sử nghiên cứu, phát triển, sử dụng các hợp chất có nhóm acrylat và vật liệu bảo vệ, trang trí trên thế giới và ở Việt Nam. Các số liệu mới nhất về sản xuất, tiêu thụ các vật liệu bảo vệ, trang trí hữu cơ cho thấy phân bố về số lượng, chủng loại, giá trị cũng như tính chất của chúng rất đa dạng và tăng cao trong những năm gần đây. Do yêu cầu ngày càng cao về chất lượng và bảo vệ môi trường nên các xu hướng nghiên cứu, phát triển vật liệu bảo vệ, trang trí không những có nhiều thay đổi về cơ cấu, chủng loại mà còn sử dụng nhiều phương pháp gia công hiện đại như tĩnh điện, khâu mạch quang hóa,... Vật liệu bảo vệ, trang trí trên cơ sở dầu thực vật acrylat hóa thường có các tính chất cơ lý tốt do kết hợp được các ưu điểm mềm dẻo của dầu thực vật và sự chắc chắn của các hợp phần acrylic nên đã thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu, sản xuất trên thế giới và trong nước. Tình hình nghiên cứu tổng hợp, sản xuất, ứng dụng dầu thực vật acrylat hóa được cập nhật đầy đủ. Các phân tích về tổng hợp, tính chất và khả năng khâu mạch của dầu thực vật acrylat hóa cho thấy khả năng biến tính cũng như tính chất của sản phẩm khâu mạch. Đã tổng hợp, phân tích các kết quả nghiên cứu, ứng dụng thực tế theo hướng chế tạo vật liệu bảo vệ, trang trí chất lượng cao trên cơ sở dầu thực vật acrylat hóa.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Dầu hạt cây đen ở Mường Ảng, Tuần Giáo (Điện Biên) và Thuận Châu (Sơn La) có hàm lượng nhóm epoxy từ 0,87 mol epoxy/mol dầu đến 2,36 mol epoxymol dầu được ép cơ học hoặc trích ly tại Phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Các monome, oligome acrylat hexandiol diacrylat (*HDDA*); nhựa bisphenol-A-diglyxydyl ete dimetacrylat (*DGEDM*); nhựa bisphenol-A-diglyxydyl ete diacrylat (*DGEDA*); hỗn hợp monome, oligome acrylat H4.12.2 gồm nhựa bisphenol-A-diglyxydyl ete dimetacrylat (*DGEDM*) và acrylat hexandiol diacrylat (*HDDA*) = 25/15; Chất khơi mào quang Irgacure 184 (I.184); Các dung môi và hóa chất tinh khiết khác: Axít acrylic, axít metacrylic, toluen, axeton, ete petrol, dioxan, clorofom, n-hexan,

2.2. Phương pháp tách dầu hạt cây đen

Quả cây đen được thu mua tươi ở Mường Ảng, Tuần Giáo (Điện Biên) và Thuận Châu (Sơn La). Quả tươi được bóc vỏ mềm (được bóc bằng tay), phơi hoặc sấy khô ở 50°C trong tủ sấy, sau đó bóc vỏ cứng (dùng búa đập vỡ rồi dùng tay bóc) thu được nhân hạt đen. Sau khi nghiền nhỏ nhân hạt đen bằng máy xay tay (Liên Xô), ép cơ học hoặc trích ly thu được dầu hạt cây đen.

2.3. Acrylat hóa dầu hạt cây đen bằng axit acrylic hoặc axit metacrylic.

Dầu hạt đen được hòa tan trong toluen với nồng độ 50% về khối lượng trong bình cầu 3 cổ. Axit acrylic hoặc axit metacrylic được đưa vào dung dịch phản ứng với tỷ lệ mol axit acrylic/epoxy hoặc mol axit metacrylic/epoxy = 20/1. Hỗn hợp được khuấy đều và giữ ở nhiệt độ xác định 35, 60 hay 80°C. Sau những thời gian nhất định lấy mẫu, trung hòa axit dư bằng dung dịch natri cacbonat 5%, dùng phễu chiết tách lớp hữu cơ và rửa sạch bằng nước, sấy trong chân không ở nhiệt độ thường đến khối lượng không đổi.

2.4. Tạo mẫu nghiên cứu phản ứng khâu mạch

- Mẫu nghiên cứu được tạo bằng cách trộn đều các hợp phần.

- Tạo màng nghiên cứu, thử nghiệm: mẫu nghiên cứu được tạo màng trên viên KBr với độ dày 20µm, trên thủy tinh, trên thép CT3 và trên đồng với độ dày 30µm.

2.5. Phương pháp phân tích, thử nghiệm

- Các phương pháp phân tích hóa học và hóa lý: Phương pháp chuẩn độ; Phân tích nguyên tố (*máy EA 1112, Mỹ*); Phân tích hồng ngoại (*máy NEXUS 670, Mỹ*); Phân tích tử ngoại (*máy CINTRA 40, GBC, Mỹ*); Phân tích cộng hưởng từ hạt nhân (*Avance 500, hãng Bruker, Đức*); Phân tích phổ khối lượng (*máy Waters-API-ESI, Mỹ*).

- Các phương pháp xác định tính chất của sản phẩm khâu mạch: Phần gel, độ trương, độ cứng tương đối (*theo tiêu chuẩn PERSOZ (NFT 30 – 016)*); Độ bền va đập (*theo tiêu chuẩn ISO 6272*); Độ bền uốn (*theo tiêu chuẩn GOCT 6806-03*); Độ cứng bút chì (*theo tiêu chuẩn ASTM D3363-05*); Độ bám dính (*theo tiêu chuẩn ISO 2409*).

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu dầu hạt cây đen

3.1.1. Nghiên cứu thành phần và cấu trúc dầu hạt cây đen

❖ Chỉ số axit

Bằng chuẩn độ hóa học đã xác định dầu hạt cây đen mới tách có chỉ số axit là 3,27 mg KOH/gam.

❖ Hàm lượng nhóm epoxy

Bằng phương pháp chuẩn độ dựa vào chất chỉ thị màu và phương pháp đo điện thế đã xác định hàm lượng nhóm epoxy trong các mẫu dầu hạt cây đen nghiên cứu thay đổi theo thời gian, địa điểm thu mua từ khoảng 0,87 đến 2,36 mol epoxy/mol dầu.

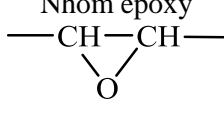
❖ Phân tích nguyên tố

Theo kết quả phân tích nguyên tố, mẫu dầu hạt cây đen nghiên cứu có hàm lượng nguyên tố oxy cao nhất là 14,96%.

❖ Phân tích phổ hồng ngoại, tử ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân

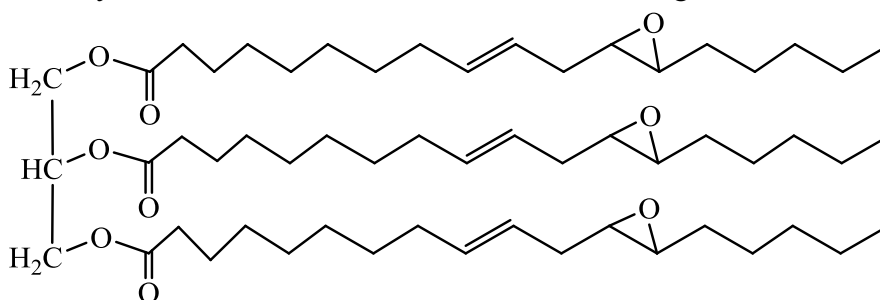
Phổ hồng ngoại, tử ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân của dầu hạt cây đen có dạng phổ rất giống dầu vernonia. Các hấp thụ, tín hiệu cộng hưởng đặc trưng cho các nhóm định chức và nhóm nguyên tử trong dầu hạt cây đen trên các loại phổ nghiên cứu được trình bày trên bảng 3.1.

Bảng 3.1. Các hấp thụ, tín hiệu cộng hưởng đặc trưng cho các nhóm định chức và nhóm nguyên tử trong dầu hạt cây đen trên các loại phổ nghiên cứu

Phương pháp phân tích				Nhóm định chức và nhóm nguyên tử
Hồng ngoại		Tử ngoại (nm)	Cộng hưởng từ proton (ppm)	
Số sóng (cm ⁻¹)	Dao động đặc trưng			
3470 1163	DĐHT của liên kết O-H khi có liên kết hydro DĐHT của liên kết C-O trong rượu no bậc hai		-	Hydroxyl
3008 1654	DĐHT của liên kết C-H olefin. DĐHT của liên kết đôi cấu hình cis.		5,30 - 5,53	Liên kết đôi (-CH=CH-)
2926 1378	DĐHT bất đối xứng của C-H trong -CH ₃ DĐBD đối xứng của C-H trong -CH ₃		0,87 - 0,92	Nhóm (CH ₃ -)
2926; 2855 1461 721	DĐHT bất đối xứng và đối xứng của CH trong nhóm -CH ₂ - DĐBD bất đối xứng của liên kết C-H trong -CH ₂ - DĐCL của nhóm -CH ₂ -		1,25 - 1,61	Nhóm (-CH ₂ -)
1745 1237; 1101	DĐHT của nhóm cacbonyl trong este. DĐHT của liên kết C-O trong nhóm este.	225nm: chuyển dịch n → π* trong nhóm este	-	Nhóm este (-COO-)
1725	DĐHT của nhóm cacbonyl “bình thường”	273nm: chuyển dịch n → π* trong nhóm cacbonyl “bình thường”	-	Nhóm cacbonyl “bình thường”
1260 851 824	DĐHT bất đối xứng của C – O vòng epoxy DĐHT bất đối xứng của nhóm epoxy. DĐBD của nhóm epoxy.		2,76 - 2,93	Nhóm epoxy 

Ghi chú: DĐHT: Dao động hóa trị; DĐBD: Dao động biến dạng; DĐCL: Dao động con lắc

Các kết quả phân tích thu được cho thấy trong dầu hạt cây đen có các nhóm chức este, nhóm epoxy, liên kết đôi olefin và khối lượng phân tử giống dầu vernonia. Từ kết quả thu được có thể thấy dầu hạt cây đen có cấu trúc như dầu vernonia với công thức cấu tạo như sau:



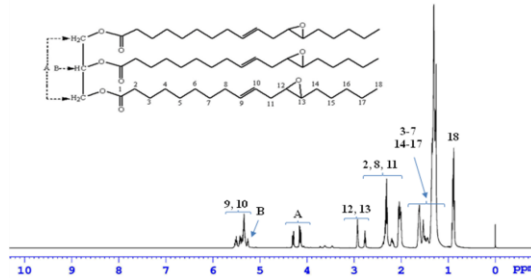
Dưới đây luận án sẽ xem xét và phân tích cụ thể phổ cộng hưởng từ hạt nhân của dầu hạt cây đen.

- Nghiên cứu phổ $^1\text{H-NMR}$ của dầu hạt cây đen

Bảng 3.2. So sánh dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của dầu hạt cây đen và dầu vernonia

Loại proton	Độ chuyển dịch hóa học (δ , ppm)	
	Dầu hạt cây đen	Dầu vernonia
Proton hydroxyl (OH)	-	-
Proton olefin ($\text{CH}=\text{CH}$)	5,30 - 5,53	5,22 - 5,56
Proton glycerin (CH)	5,25	5,22 - 5,56
Proton glycerin (CH_2)	4,12 - 4,31	4,02 - 4,34
Proton epoxy (OCH)	2,76 - 2,93	2,71 - 2,98
Metylen ($\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$)	2,05 - 2,40	1,94 - 2,42
Metylen (CH_2) _n	1,25 - 1,61	1,18 - 1,68
Metyl (CH_3)	0,87 - 0,92	0,81 - 0,91

Phổ $^1\text{H-NMR}$, công thức, số chỉ vị trí và kết quả phân tích phổ $^1\text{H-NMR}$ của dầu hạt cây đen được trình bày trên hình 3.1 và bảng 3.3.



Hình 3.1. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của dầu hạt cây đen.

Bảng 3.3. Độ chuyển dịch hóa học trên phổ $^1\text{H-NMR}$ đặc trưng cho các proton trong dầu hạt cây đen

Số H	Độ chuyển dịch hóa học (δ , ppm)	Số H	Độ chuyển dịch hóa học (δ , ppm)
A	4,12 (m, 2H) 4,31 (m, 2H)	9	5,53 (t)
B	5,25 (t, 1H)	10	5,30 (t)
1	-	11	2,20 (m) 2,40 (m)
2	2,20 (m)	12	2,93 (t, 3H)
3	1,61 (d)	13	2,76 (t, 3H)
4	1,25 - 1,35 (complex)	14	1,52 (m)
5	1,25 - 1,35 (complex)	15	1,25 - 1,35 (complex)
6	1,25 - 1,35 (complex)	16	1,25 - 1,35 (complex)
7	1,25 - 1,35 (complex)	17	1,25 - 1,35 (complex)
8	2,05 (m)	18	0,87 - 0,92 (complex)

Ghi chú: d: doublet; t: triplet; m: multiplet

- Nghiên cứu phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và phổ DEPT của dầu hạt cây đen

Bảng 3.4. So sánh $^{13}\text{C-NMR}$ của dầu hạt cây đen và dầu vernonia

Loại cacbon	Độ chuyển dịch hóa học (δ , ppm)	
	Dầu hạt cây đen	Dầu vernonia
Cacbon cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$)	173,21	173,27
Cacbon olefin ($\text{CH}=\text{CH}$)	123,94 - 132,58	123,86 - 132,53
Cacbon glyxerin (CH)	68,93	68,88
Cacbon glyxerin (CH_2)	62,08	62,01 - 64,90
Cacbon epoxy (OCH)	56,54 - 57,20	56,41 - 57,16
Cacbon metylen (CH_2) _n	24,78 - 34,14	22,55 - 33,88
Cacbon metyl (CH_3)	14,01	13,96

Kết quả phân tích phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của dầu hạt cây đen được trình bày ở bảng 3.5.

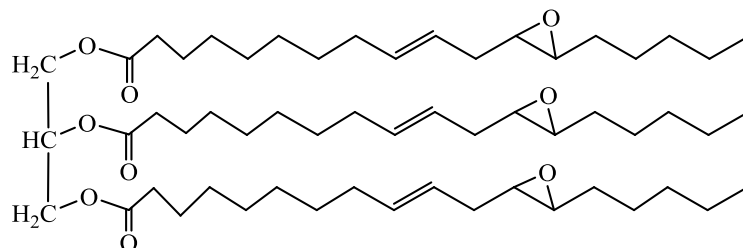
Bảng 3.5. Độ chuyển dịch hóa học trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ đặc trưng cho các nguyên tử cacbon trong dầu hạt cây đen

Số C	Độ chuyển dịch hóa học (δ , ppm)	Số C	Độ chuyển dịch hóa học (δ , ppm)
A	62,08	9	132,58
B	68,93	10	123,94
1	173,21	11	26,22
2	34,14	12	57,20
3	24,80	13	56,54
4	28,99	14	27,14
5	29,06	15	27,38
6	29,28	16	31,88
7	29,31	17	24,78
8	25,61	18	14,01

❖ Phân tích phổ khối lượng của dầu hạt cây đen

Khối phổ phân giải cao của dầu hạt đen cho pic ion ở m/z 927 tương ứng với dầu hạt cây đen có hàm lượng nhóm epoxy 3,0 mol epoxy/ mol dầu và 3 liên kết đôi/mol dầu.

Từ kết quả của các phương pháp phân tích hóa học, nguyên tố, hóa lý và so sánh với dữ liệu cấu trúc của dầu vernonia hay dầu đậu epoxy hóa, luận án đề nghị cấu trúc của dầu hạt cây đen như sau:



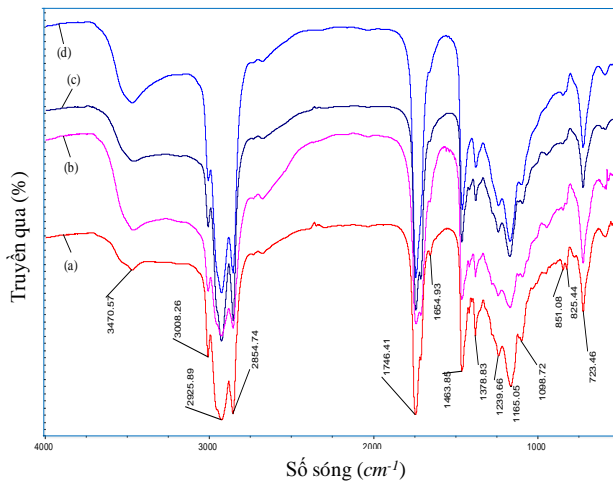
Ta thấy dầu hạt cây đen có ba nhóm epoxy và ba liên kết đôi trong phân tử. Một sản phẩm như vậy có tính năng tương đương dầu vernonia hay dầu đậu epoxy hóa đang được sử dụng trực

tiếp hay biến tính (acrylat hóa, hydroxyl hóa...), làm chất ổn định cho các polyme chứa clo, chất pha loãng hoạt tính trong các hệ véc ni, sơn không có dung môi, sơn bột..., trong vật liệu polyme composit đóng rắn bằng phương pháp quang hóa....

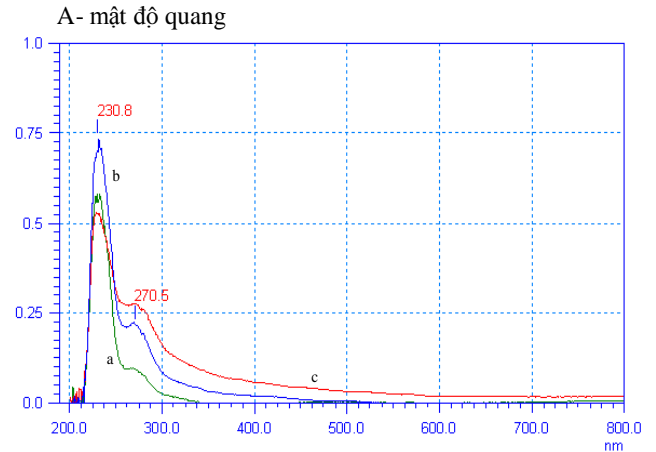
3.1.2. Nghiên cứu biến đổi dầu hạt cây đen trong thời gian thu hoạch, bảo quản

Dựa vào các phương pháp chuẩn độ, phân tích phổ đã theo dõi sự biến đổi các nhóm định chức, đặc biệt là nhóm epoxy trong dầu hạt cây đen theo thời gian thu hoạch và bảo quản.

Phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại của dầu hạt cây đen trong quá trình bảo quản được trình bày ở hình 3.2 và 3.3.



Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của dầu hạt cây đen ép từ hạt mới hái (a), sau 4 tháng bảo quản (b), sau 1 năm bảo quản (c) và sau 2 năm bảo quản (d).



Hình 3.3. Phổ tử ngoại của dầu hạt cây đen trích ly từ hạt mới hái (a), sau 4 tháng bảo quản (b) và sau 1 năm bảo quản (c).

Từ các kết quả phân tích phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại và phương pháp chuẩn độ hóa học có thể thấy nhóm epoxy, hydroxyl của dầu hạt cây đen có biến đổi hóa học đáng kể trong quá trình bảo quản dầu và hạt. Vì vậy, để thu được dầu hạt cây đen chất lượng cao cần phải có quy trình khai thác, tách và bảo quản phù hợp.

Một số kết luận rút ra từ kết quả nghiên cứu cấu trúc và sự biến đổi dầu hạt cây đen theo thời gian thu hoạch hoặc bảo quản:

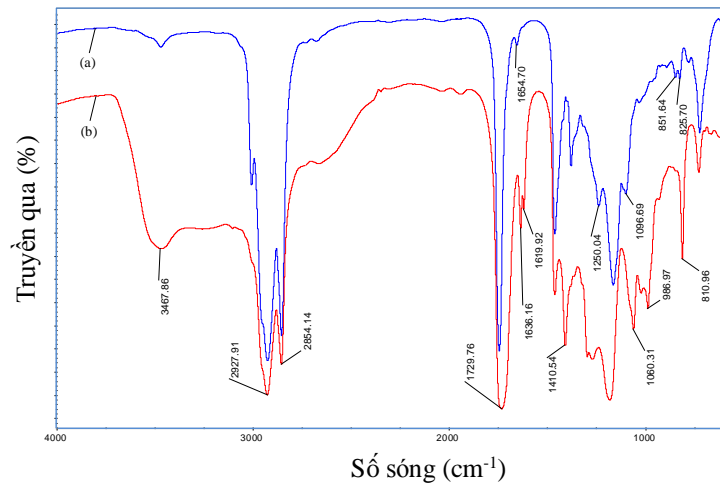
✓ Qua kết quả chuẩn độ hóa học, phân tích nguyên tố và phân tích phổ hồng ngoại, tử ngoại, cộng hưởng từ hạt nhân, phổ khối lượng đã xác định được các nhóm định chức este, nhóm epoxy, liên kết đôi trong phân tử cũng như khối lượng phân tử của dầu hạt cây đen và dầu hạt cây đen là loại dầu triglyxerit có cấu trúc tương tự dầu vernonia.

✓ Kết quả nghiên cứu sự biến đổi dầu hạt cây đen trong quá trình bảo quản cho thấy hàm lượng nhóm epoxy giảm theo thời gian bảo quản. Vì vậy, trong thực tế, có thể lấy được dầu từ hạt cây đen bằng phương pháp trích ly hoặc ép cơ học với hàm lượng nhóm epoxy trong dầu hạt cây đen từ 0,87 đến 2,36 mol epoxy/mol dầu.

3.2. Nghiên cứu phản ứng acrylat hóa dầu hạt cây đen

3.2.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của dầu hạt cây đen trước và sau khi acrylat hóa

Phổ hồng ngoại và kết quả phân tích phổ hồng ngoại của dầu hạt cây đen trước và sau 60 giờ acrylat hóa bằng axit acrylic được trình bày ở hình 3.4 và bảng 3.6.



Hình 3.4. Phổ hồng ngoại của dầu hạt cây đen trước (a) và sau 60 giờ acrylat hóa (b) bằng axit acrylic ở 60°C.

Bảng 3.6. Các hấp thụ đặc trưng trên phổ hồng ngoại của dầu hạt đen trước, sau khi acrylat hóa và biến đổi của chúng trong quá trình phản ứng

Số sóng (cm ⁻¹)	Dao động đặc trưng	Dầu hạt cây đen		Thay đổi cường độ
		Trước khi acrylat hóa	Sau khi acrylat hóa	
3467	Dao động hóa trị của nhóm hydroxyl	+	+	↗
2927 2854	Dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của C-H no	+	+	→
1729	Dao động hóa trị của nhóm cacbonyl	+	+	↗
1636 1619	Dao động hóa trị của liên kết đôi acrylat	-	+	↗
1410	Dao động biến dạng trong mặt phẳng của liên kết đôi acrylat	-	+	↗
1250	Dao động hóa trị của liên kết C-O vòng epoxy	+	-	↘
851, 825	Dao động hóa trị bất đối xứng và dao động biến dạng của nhóm epoxy	+	-	↘
810	Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết đôi đầu mạch	-	+	↗

Ghi chú: (+) có hấp thụ, (-) không hấp thụ, ↗ cường độ hấp thụ tăng trong quá trình phản ứng, ↘ cường độ hấp thụ giảm trong quá trình phản ứng.

Bảng 3.6 cho thấy, trong quá trình acrylat hóa, cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm liên kết C-H no tại số sóng 2927cm⁻¹, 2855cm⁻¹ hầu như không thay đổi. Các hấp thụ tại số sóng 3467cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm hydroxyl, tại 1729cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl tăng. Các hấp thụ tại 1636cm⁻¹, 1619cm⁻¹, 987cm⁻¹ và 810cm⁻¹ đặc trưng dao động hóa trị, dao động biến dạng của liên kết đôi acrylat trong quá trình phản ứng tăng mạnh và các hấp thụ tại số sóng 851cm⁻¹, 825cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm epoxy giảm mạnh sau 60 giờ phản ứng. Vì vậy, hấp thụ tại 2927cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-H no đã được chọn làm nội chuẩn để khảo sát sự thay đổi hàm lượng của các nhóm định chức trên trong quá trình phản ứng acrylat hóa dầu hạt cây đen.

3.2.2. Biến đổi các nhóm định chức trong quá trình acrylat hóa dầu hạt cây đen

Hình 3.5 trình bày sự biến đổi hàm lượng các nhóm định chức trong quá trình phản ứng của dầu hạt cây đen acrylat hóa bằng axit acrylic ở 60°C.